



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 593 952 A1**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: **93115693.9**

⑮ Int. Cl. 5: **C11D 17/04**

⑭ Anmeldetag: **29.09.93**

⑯ Priorität: **17.10.92 DE 9214065 U**

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**27.04.94 Patentblatt 94/17**

⑱ Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL PT SE**

⑯ Anmelder: **DISPO-Kommerz AG**  
**Sonnhaldestrasse 15**  
**CH-6331 Hünenberg/Zug(CH)**

⑰ Erfinder: **Kronwitter, Christoph**  
**Rue de l'Industrie**  
**L-3895 Foetz-Mondorcange(LU)**

⑲ Vertreter: **Becker, Maria, Dipl.-Phys.**  
**Auf dem Halgst 29**  
**D-70597 Stuttgart (DE)**

⑳ Produkt für die Freisetzung von Behandlungsmitteln in die Waschflüssigkeit einer automatischen Wasch- oder Geschirrspülmaschine.

㉑ Um einen portionierten Reiniger für Geschirrspülmaschinen bereitzustellen, der einfach und sicher handhabbar ist, wird ein Produkt zur Freisetzung von Behandlungsmitteln in die Waschflüssigkeit einer automatischen Wasch- oder Geschirrspülmaschine vorgeschlagen, das einen Beutel mit wenigstens einer Behandlungsmittel enthaltenden Kammer umfaßt, wobei die Kammerwände aus wasserlöslichem Folienmaterial mit einer solchen Wasserlöslichkeit bestehen, daß das Behandlungsmittel innerhalb des Zeitraums bis zum Beginn des Klarspülens entsprechend der Art des Behandlungsmittels freigesetzt wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Produkt für die Freisetzung von Behandlungsmitteln in die Waschflüssigkeit einer automatischen Wasch- oder Geschirrspülmaschine in Form eines Beutels, der wenigstens eine ein Behandlungsmittel enthaltende Kammer umfaßt.

Konventionelle Reinigungsmittel für Geschirrspülmaschinen sind im Stand der Technik vielfach bekannt.

5 Sie bestehen im wesentlichen aus den Komponenten Alkalitripolyphosphat, Alkalimetasilikat und Alkalicarbonat. Daneben sind organische Additive wie nicht schäumende Tenside, Polycarboxylate (Homopolymere der Acrylsäure oder Copolymeren mit Maleinsäure), Chlorabspalter (z.B. Natriumdichlorisocyanurat) im Einsatz.

Neuere Entwicklungen zielen auf den Ersatz von Phosphat, um die Eutrophierung der Oberflächengewässer zu reduzieren.

10 Neben dieser ökologischen Seite ist auch die Toxikologie der verwendeten Reinigungsmittel von Bedeutung. Gesetzliche Maßnahmen führen dazu, daß hochalkalische Produkte ab 1991 in der BRD nur in kindergesicherten Verpackungen auf den Markt gebracht werden dürfen. Dies führte zur Entwicklung von Geschirreinigern mit verminderter Alkalität, um die Gefährdung des Verbrauchers, vor allem von Kindern, zu verringern, ohne andererseits das Müllproblem durch die aufwendigere Verpackung zu vergroßern. Gleichzeitig verzichten die neuen Reiniger auf Chlorverbindungen.

15 Derartige Reiniger werden nicht nur zur Reinigung des Geschirrs, sondern ebenso in größeren Mengen zur Grundreinigung und Entfettung der Spülmaschine selbst eingesetzt. Aufgrund der Tatsache jedoch, daß der zur Reinigung und Entfettung der Maschine eingesetzte Maschinenreiniger in größeren Mengen in die Geschirrspülmaschine gegeben wird, die nicht in die Dosierkammer gegeben werden können, muß der 20 Maschinenreiniger in Pulverform in den Innenraum der Geschirrspülmaschine gegeben werden. Bei falscher Anwendung, wenn das Pulver gehäuft auf das in der Maschine befindliche Sieb geschüttet wurde, waren Verklumpungen des Pulvers in der Umwälzpumpe die Folge, und hohe Reparaturkosten wurden verursacht. Damit verbunden waren ebenfalls durch die pulvormige Konsistenz Verstaubungen des Materials, die beim Einatmen zu einer Reizung der Atemwege führen.

25 Diese Nachteile können dadurch beseitigt werden, daß die lose geschütteten Pulver in Form von portionierten Wasch- oder Geschirreinigungsmitteln angeboten werden. Die portionierten Reiniger bieten gegenüber dem lose geschütteten Pulver einige Vorteile wie z.B. gleichbleibende Dosierung, keine oder weniger Staubbildung, kein oder geringerer Hautkontakt, kein oder geringeres Verklumpen sowie kein Verschütten von Pulver. Dabei werden zwei verschiedene Lösungswege beschritten.

30 Die pulvormigen Bestandteile werden mit oder ohne spezielle Tablettierhilfsmittel zu Tabletten (Tabs) verpreßt. Es entstehen teilweise sehr harte Preßlinge, die deshalb auch als kindersicher bezeichnet werden, weil sie weniger leicht aufgenommen werden können als Pulver. Es bleibt jedoch insbesondere bei erhöhter Alkalität die Gefahr des Verätzens der Zunge bestehen. Derartige Reinigungsmittel in Tablettenform für Spül- oder Waschmaschinen sind beispielsweise in der DE-A-2926253, DE-A-4010524 und DE-A-4010533 35 beschrieben.

Eine weitere Möglichkeit zur Bereitstellung von portionierten Reinigern ist durch die Verwendung von Portionsbeuteln gegeben. Ein derartiger Portionsbeutel ist beispielsweise in der DE-A-4011508 beschrieben, die ein Textilwaschmittel für eine Waschmaschine offenbart, wobei der Portionsbeutel aus unlöslichem wasserlöslichem Gewebe besteht. Dabei ist die Korngrößenverteilung des granulatähnlichen Inhalts so gewählt, daß die Maschenweite des Gewebes kleiner als die Korngröße ist. Das Produkt kann somit erst nach dem Auflösen durch eindringendes Wasser freigesetzt werden. In der FR-A-2616796 werden Portionsbeutel mit flüssigen Waschmitteln beschrieben.

40 Während die portionierten Waschmittel für die Waschmaschine meist direkt in die Trommel auf die Wäsche gegeben werden und dann ein Programm ohne Vorwäsche durchgeführt wird, liegen bei der Spülmaschine andere Voraussetzungen vor. Beutel aus unlöslichem Gewebe, wie sie für Waschpulver eingesetzt werden, sind für die Spülmaschine ungeeignet, da die Gefahr besteht, daß sich der Beutel in der Maschine, im Sieb oder auf dem Geschirr festsetzen und so einen einwandfreien Ablauf des Prozesses verhindern würde.

45 Wenn auch die oben genannten Reinigertabletten für die Spülmaschine die bereits erwähnten Vorteile von portionierten Reinigern aufweisen, so zeigen sie doch erhebliche Nachteile, die bei den gebräuchlichen Ausführungen noch unterschiedlich sind. Bei den Reinigertabletten ist zwischen den Tabs solcher Größe zu unterscheiden, die in die Dosierkammer der Maschine gegeben werden können, und solchen Reinigertabletten, die aufgrund ihrer Größe nur in den Besteckkorb oder in eigens dafür vorgesehene Halter eingebrochen werden.

50 Beide Ausführungsformen der Reinigertabletten haben jedoch den Nachteil, daß die Tabletten eine verzögerte Löslichkeit besitzen, so daß sie erst langsam voll wirksam werden, wohingegen pulvormige Reiniger eine hohe Lösegeschwindigkeit aufweisen. Bei Tabletten, die aufgrund der Größe in die Dosierkammer der Maschine gegeben werden können, fällt die Tablette normalerweise bei Öffnung der Dosier-

kammer ungehindert auf den Innenboden der Spülmaschine und löst sich dort nur langsam auf, da das Wasser dort nur wenig mechanische Energie aufbringt.

Tabletten, die aufgrund ihrer Größe nicht mehr in die Dosierkammer gegeben werden können, werden direkt in den Besteckkorb oder einen separaten Halter eingelegt. Dadurch wird ein Teil des Reinigers bereits im Vorspülgang aufgelöst. Das bedeutet, daß die Tablette so hart sein muß, daß nur wenig Substanz im Vorspülgang aufgelöst wird und die Hauptmenge im Hauptspülgang zur Verfügung steht. Dadurch erhöht sich jedoch die Gefahr einer Laugenverschleppung bis zur Klarspülung, da die genaue Einhaltung der Lösegeschwindigkeit der Tablette schwierig ist.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand nun darin, einen portionierten Reiniger für die Geschirrspülmaschine bereitzustellen, der einfach und sicher handhabbar ist und die oben erwähnten Nachteile nicht mit sich bringt.

Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch Bereitstellung eines Produktes zur Freisetzung von Behandlungsmitteln in die Waschflüssigkeit einer automatischen Wasch- oder Geschirrspülmaschine, umfassend einen Beutel mit wenigstens einer ein Behandlungsmittel enthaltenden Kammer, wobei die Kammerwände aus wasserlöslichem Folienmaterial mit einer solchen Wasserlöslichkeit bestehen, daß das Behandlungsmittel innerhalb des Zeitraums bis zum Beginn des Klarspülvorgangs entsprechend der Art des Behandlungsmittels freigesetzt wird. Dabei kann der erfindungsgemäße Beutel entsprechend seiner Größe, der je nach Verwendungszweck von 10 bis 500 g Behandlungsmittel enthalten kann, in die Dosierkammer oder in den Geschirrkorb gegeben werden.

Bei entsprechender Größe mit einem Inhalt bis ca. 25 g kann der Beutel wie ein Pulver oder Granulat von der Dosierkammer der Spülmaschine aufgenommen werden. Bei größeren Beuteln wird dieser in den Geschirrkorb gegeben. Durch Wahl des geeigneten Beutelmaterials kann die Wasserlöslichkeit beliebig gewählt werden, so daß das Behandlungsmittel zu Beginn des Waschprozesses im Vorspülgang oder während des Heißspülgangs freigesetzt wird. Als Beutelmaterial können hierbei wasserlösliche Folien auf Basis synthetischer oder natürlicher Polymere, wie Stärke, Polyvinylalkohol oder modifiziertem Polyvinylalkohol, die auch biologisch abbaubar sein können, verwendet werden. Bevorzugt ist hierbei die Verwendung von Polyvinylalkohol oder acetyliertem Polyvinylalkohol.

Überraschenderweise bringt hier die Verwendung von Polyvinylalkohol keine starke Schaumbildung mit sich, die üblicherweise in Spülmaschinen bei Umrühzung der Lauge auftritt und die eine ständige Zuführung der Reinigerlösung auf das Geschirr stark hemmt oder sogar unterbindet, da die Umrührpumpe nur Luft oder Schaum ansaugt.

Bei dem erfindungsgemäßen Beutel mit Kammerwänden aus Polyvinylalkohol und einem Reiniger als Behandlungsmittel treten nach Auflösung des Beutels in der Spülmaschine keinerlei Schaumprobleme auf und der Druck der Laugenpumpe sinkt nicht ab, so daß die Mechanik der Spülmaschine nicht behindert wird. Dabei wird sogar die Schmutztragefähigkeit der Reinigerlösung in der Spülmaschine durch den Polyvinylalkohol unterstützt. Dieser synergistische Effekt wirkt sich vor allem bei der Entfernung von dispergierbarem Schmutz positiv aus.

Die Verwendung von Polyvinylalkohol als Folienmaterial ist auch aus dem Grund bevorzugt, da der Polyvinylalkohol der Folie in der Kläranlage vollständig biologisch abgebaut wird und vollkommen ungiftig ist. Dadurch wird bei gleichzeitiger Verwendung der oben erwähnten Reinigerzusammensetzung die umweltschonende Formulierung des portionierten Reinigers ökologisch stark aufgewertet. Gleichzeitig wird gegenüber einer Einzelverpackung von z.B. Tabletten der Abfall wesentlich reduziert und die Gefahren im Haushalt beim Umgang mit dem Reiniger ebenfalls minimiert.

Als bevorzugte Behandlungsmittel zur Reinigung von Geschirr wird dabei eine Zusammensetzung verwendet, die besteht aus

|

10 - 70 Gew.% wasserlöslichem Alkalisilikat mit einem Verhältnis von Siliciumdioxid zu Alkalioxid von größer als 1:1,

0 - 50 Gew.% Alkalicarbonat,

2 - 20 Gew.% polymere Sequester bzw. Dispergatoren, vorzugsweise vom Typ der Polycarboxylate, insbesondere Homopolymere der Acrylsäure oder Copolymeren mit anderen organischen Säuren oder Äthern, die Vinylgruppen enthalten,

0 - 40 Gew.% Alkalosalze von organischen Säuren mit sequestrierender Wirkung auf Calciumionen wie Polycarbonsäuren, insbesondere Zitronensäure oder aus Zucker fermentativ gewonnene Säuren, insbesondere Glukonsäure,

2 - 15 Gew.% eines borfreien Bleichmittels auf Sauerstoffbasis aus der Gruppe der Peroxoverbindun-

gen oder Peroxohydrate oder Mischungen daraus, die im Wasser Wasserstoffperoxid freisetzen,  
 0 - 15 Gew.% eines Bleichaktivators aus der Gruppe von Verbindungen, die unter Einwirkung von Wasserstoffperoxid reaktive Persäuren, insbesondere Peressigsäure freisetzen,  
 0 - 5 Gew.% eines Alkalisalzes einer Phosphonsäure zur Stabilisierung des Bleichmittels bei der  
 5 Lagerung,  
 0 - 5 Gew.% Enzyme oder Enzymgemische aus der Gruppe der Hydrolasen, insbesondere Proteasen, Amylasen und Lipasen,  
 0,5 - 5 Gew.% eines schwachschäumenden, nicht-ionischen oder anionischen Tensides,  
 wobei die Summe der einzelnen Komponenten 100 Gew.% beträgt.  
 10 Besonders bevorzugt ist die Verwendung einer Zusammensetzung, die besteht aus

## II

25 - 60 Gew.%, insbesondere 40-50 Gew.%, amorphes Natriumdisilikat mit  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  von 1,9:1 bis  
 15 2,1:1,  
 10 - 40 Gew.%, insbesondere 25-35 Gew.%, Natriumcarbonat,  
 3 - 10 Gew.%, insbesondere 4-8 Gew.%, Polyacrylatmaleinat (7:3) als Natriumsalz,  
 3 - 10 Gew.%, insbesondere 4-7 Gew.%, Natriumglukonat,  
 5 - 25 Gew.%, insbesondere 5-15 Gew.%, Natriumpercarbonat,  
 20 0 - 15 Gew.%, insbesondere 3-7 Gew.%, TAED (Tetraacetylenthylendiamin),  
 0 - 2 Gew.%, insbesondere 0,2-0,5 Gew.%, HEDP (Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure) als Natriumsalz,  
 25 0 - 5 Gew.% Mischung aus stabilisierten Enzymen, insbesondere Proteasen, Amylasen und Lipasen,  
 0 - 5 Gew.% schwachschäumende, ionische oder anionische Tenside,  
 wobei die Summe der einzelnen Komponenten 100 Gew.% beträgt.

Dabei dienen die Silikate und Carbonate als milde Alkalien zur Verbesserung der Schmutzentfernung durch Aufquellen, und die Silikate zusätzlich als Korrosionsschutz. Durch gezielte Wahl der Carbonate z.B. aus der Gruppe Natriumcarbonat, Natriumsesquicarbonat und Natriumhydrogencarbonat bzw. Mischungen daraus lässt sich der pH-Wert des Reinigers zwischen ca. 9,5 und 11,5 einstellen und puffern.

30 Sowohl die genannten Polycarboxylate bzw. andere Polymere als auch die organischen Säuren bzw. deren Salze dienen vor allem zur Bindung der Wasserhärte, die trotz Ionenaustauscher immer noch in der Spülmaschine vorhanden sein kann. Auch das polymere Material des Beutels selbst trägt wie die anderen Polymeren zusätzlich zur Dispergierung von Feststoffen, wie z.B. Spinat-Partikeln, bei.

35 Das Bleichsystem besteht aus dem Aktivsauerstoff-Spender aus der Gruppe der Perverbindungen, dem Aktivator, wie z.B. TAED und dem Stabilisator, vorzugsweise aus der Gruppe der Phosphate. Allerdings kommen auch Stickstoffbasen als Komplexbildner für Eisen und Schwermetalle in Frage, die wie im Falle von Glycinabkömmlingen sogar biologisch abbaubar sind. Diese Stabilisatoren-Verbindungen verzögern den durch die Metallionen katalysierten Zerfall der Aktivsauerstoffverbindungen durch Komplexierung der Metallionen. Im Falle von Polyvinylalkohol als Folienmaterial muß der Sauerstoffträger unbedingt borfrei sein, da die Borate mit dem Polyvinylalkohol zu schwerlöslichen Komplexen reagieren, was die Löslichkeit des Beutels negativ beeinflusst.

40 Die schaumarmen Tenside tragen durch ihre entschäumende Wirkung und die Solubilisierung von Fetten zur Reinigungsleistung bei. Die Enzyme wirken sehr spezifisch auf Speisereste. So werden durch die Amylase Stärkereste und durch die Protease Eiweißreste gezielt angegriffen. Da sie bereits in äußerst geringen Mengen starke Wirkung zeigen und biologisch abbaubar sind, tragen sie zur geringen Umweltbelastung des portionierten Reinigers bei. Gleichermaßen gilt auch für die Lipase, die zur besseren Entfettung eingesetzt werden kann.

45 Um auch borhaltige Perverbindungen, wie z.B. Perborat, einzusetzen zu können, wäre auch der Einsatz von Stärke oder modifizierter Stärke als Beutelmateriale möglich.

50 Wenn der erfindungsgemäße Beutel ein größeres Fassungsvermögen von ca. 250 g aufweist, kann das erfindungsgemäße Produkt geeigneterweise zur Reinigung und Entfettung der Maschine selbst verwendet werden. Dabei können als Reinigungsmittel die zuvor genannten Zusammensetzungen verwendet werden.

55 Selbstverständlich kann der erfindungsgemäße Beutel auch zur Reinigung von Waschmaschinen verwendet werden. Hier befreien die entkalkenden Behandlungsmittel vor allem die Heizelemente der Waschmaschine, wohingegen die alkalischen Reiniger die sogenannten Fettläuse entfernen. Letztere sind Ablagerungen aus Bestandteilen der Waschmittel, Fett und Härtebildnern des Wassers, die oftmals durch Unterdosierung der Waschmittel entstehen.

Bei einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Produktes umfaßt das Produkt eine zweite, ein zweites Behandlungsmittel enthaltende Kammer, die der ersten Kammer über einen gemeinsamen Saum benachbart, von dieser getrennt oder in dieser enthalten sein kann. Der innere Beutel kann auch vollständig vom äußeren Beutel getrennt oder daran befestigt sein. Eine integrierte Konstruktion, erzeugt durch Falten, ist ebenso möglich. Entsprechend einer weiteren Möglichkeit kann die zweite Kammer in einer getrennten, zusätzlichen dritten Kammer, getrennt von der ersten Kammer vorliegen.

Zweckmäßigerweise sind die Wasserlöslichkeiten der Kammerwände der beiden Kammern derart unterschiedlich, daß die Auflösung der jeweiligen Kammerwand und die Freisetzung des darin enthaltenen Behandlungsmittels zu unterschiedlichen Zeitpunkten im Verlauf des Reinigungsprozesses vor Beginn des Klarspülvorgangs erfolgt.

Die Wasserlöslichkeit der Kammerwände kann dadurch beispielsweise beeinflußt werden, daß die Kammerwände der beiden Kammern aus wasserlöslichem Folienmaterial mit unterschiedlichen Dicken und/oder aus unterschiedlichen Polymeren oder Mischungen davon bestehen. Dadurch kann beispielsweise erreicht werden, daß der Inhaltsstoff der ersten Kammer im Verlauf des mit kaltem Wasser durchgeföhrten Vorspülgangs und der Inhaltsstoff der zweiten Kammer erst im Verlauf des mit heißem Wasser durchgeföhrten eigentlichen Reinigungsschrittes freigesetzt werden. Das verwendete Folienmaterial kann dabei eine Dicke von 1 µm bis 2 mm besitzen.

Als Inhaltsstoff der ersten Kammer kann dann beispielsweise ein Entkalker eingesetzt werden, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus Zitronensäure, Harnstoffphosphat- und Sulfaminsäure oder anderen festen anorganischen oder organischen Säuren bzw. sauren Salzen.

Zusätzlich wird bei der Formulierung mit der oben angegebenen Zusammensetzung in Folge der Alkalireduktion bei folgender Vorgehensweise jeglicher direkte Kontakt mit dem Reiniger vermieden. Dabei wird kein Staub freigesetzt und die Atemwege werden nicht gereizt.

Durch geeignete Wahl verschiedener wasserlöslicher Folien auf Basis modifizierten Polyvinyl-Alkohols kann demzufolge ein erfindungsgemäßes Produkt mit zwei Kammern bereitgestellt werden, wobei der Entkalker in der Kammer aus kaltwasserlöslicher Folie und der alkalische Grundreiniger in der Kammer aus heißwasserlöslicher Folie abgepackt ist. Bei einem Programmablauf der Spülmaschine wirkt dann im Vorspülgang der Entkalker, wogegen der alkalische Reiniger erst beim Aufheizen im Hauptspülgang seine Wirkung entfaltet. Bei dieser Arbeitsweise ist zur Reinigung und Entfettung der Geschirrspülmaschine nur ein Arbeitsgang notwendig. Ein entsprechendes Ergebnis läßt sich ebenso bei Verwendung von zwei getrennten Beuteln erzielen, die jeweils Kammern aus unterschiedlichen Folienmaterialien mit unterschiedlichen Inhaltsstoffen umfassen.

Als Kleber für das die Kammer bildende Folienmaterial können die üblicherweise auf diesem Gebiet verwendbaren wasserlöslichen Kleber verwendet werden. Als Beispiel eines geeigneten wasserempfindlichen Klebers ist Natriumcarboxymethylcellulose genannt.

Als eine weitere Ausführungsform wird ein erfindungsgemäßes Produkt bereitgestellt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der wenigstens eine Kammer umfassende Beutel mit einem oder mehreren, wenigstens einer Kammer umfassenden Beuteln über Folienbereiche verbunden ist, die zwischen benachbarten Beuteln Abriebbereiche aufweisen, die gegebenenfalls perforiert sein können und die eine Trennung der einzelnen Beutel voneinander erlauben. So ist dem Verbraucher eine einfache Portionierung der Menge des Behandlungsmittels möglich.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

### 1) Maschinenreiniger

Die Rezeptur aus Beispiel II wird mit 250 g in Portionsbeutel aus kaltwasserlöslichem Polyvinylalkohol mit einer Wandstärke von 40 µm abgepackt. Die Alkalität des Reinigers ist so eingestellt, daß das Folienmaterial nicht beeinträchtigt wird. Eine Maschine mit starken Ablagerungen von Essensresten im Sieb der Umwälzpumpe wird wie folgt behandelt:

Zu Beginn des Hauptspülgangs ohne Spülgut wird die Maschine geöffnet und der originalverschlossene Beutel in den oberen Geschirrkorb gelegt. Nach dem Schließen wird das Wasser sofort wieder umgewälzt und der Beutelinhalt praktisch beim ersten Kontakt mit dem Wasser freigesetzt und gleichmäßig verteilt. Nach Beenden des Programms ist das Sieb wieder frei von Essensresten. Ein Parallelversuch mit dem gleichen Pulver, das unsachgemäß angehäuft direkt auf das Sieb geschüttet wird, führt dazu, daß der Reiniger sich in dem Ansaugschlauch der Umwälzpumpe verhärtet und eine Reparatur nötig wird.

**2) Entkalker**

Das gleiche Beutelmaterial wie in Beispiel 1) wird mit 250 g Citronensäure befüllt. Bei gleicher Vorgehensweise wie unter 1) werden Kalkablagerungen in der Maschine, vor allem auf den Heizstäben entfernt.

**3) Kombinierte Packung**

Beim Anschluß der Spülmaschine an Kaltwasser kann eine Kombipackung zum Einsatz gelangen, die aus verschiedenen Folien aufgebaut ist. Als Entkalker dient der Beutel aus 2). Der Reiniger wie unter 1) befindet sich in einem Beutel aus einem Polyvinylacetat, das nur teilweise zu Polyvinylalkohol umgesetzt ist. Dadurch kann die Wasserlöslichkeit beeinflußt werden. Der Grad der Umsetzung wird so gewählt, daß die Folie sich erst ab einer Temperatur von 45° bis 50°C vollständig auflöst. Die Wandstärke beträgt ca. 100 µm, damit der Beutel nicht vorzeitig aufplatzt und das Produkt freisetzt.

Eine Spülmaschine mit Essensresten im Sieb und Kalkablagerungen auf den Heizstäben wird wie folgt behandelt:

In den oberen Geschirrkorb werden die beiden getrennten Beutel (ein Entkalker und ein Reiniger) ungeöffnet nebeneinander gelegt. Danach wird ein 65°C-Programm mit Vorspülgang gewählt. Bei der eingesetzten Siemens Spülmaschine Typ Lady Plus 260 ist dies das Normalprogramm. Im Vorspülgang mit Kaltwasser (Zulauf ca. 17°C) löst sich der Beutel mit der Citronensäure auf und der Kalk auf den Heizstäben wird entfernt. Der Beutel mit dem alkalischen Reiniger wird dabei nur wenig angelöst. Die saure Lösung wird abgepumpt und frisches Wasser für den Hauptspülgang läuft ein. Nach Beginn des Umwälzens und Aufheizens öffnet sich der zweite Beutel mit dem Reiniger bei Erreichen von ca. 40° bis 50°C. Nun kann der alkalische Reiniger die Essensreste im Sieb angreifen. Ergebnis: In einem Arbeitsgang ist die Maschine entkalkt und von Essensresten gereinigt. Dies spart gegenüber getrennte Anwendung Wasser und Energie.

**4) Geschirr-Reiniger**

Beim Einsatz von Stärke als Beutelmaterial läßt sich vorteilhaft die Rezeptur I einsetzen, da das stabilere Perborat als Sauerstoffbleiche enthalten ist. Da ein Teil der Protease allerdings durch das Beutelmaterial aufgebraucht wird, ist die Entfernung der Haferflocken etwas schlechter. Wird bei Mischung I Polyvinylalkohol als Beutelmaterial verwendet, findet man schleimige Rückstände in der Maschine und auf dem Geschirr.

Die Leistung der Reiniger ist aus der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen:

	<u>Rezeptur-Beispiele in Gewichtsprozent</u>	I	II	III
40	Natriumcarbonat	30	25	-
	Natriumsesquicarbonat		-	25
45	Natriumdisilikat	40,7	33,7	33,7
	Copolymer Acrylsäure/ Maleinsäurehydrid	5	5	5

	Natriumgluconat	5	5	5
	Natriumpercarbonat	-	15	15
5	Natriumperborat Monohydrat	9	-	-
	TAED	4	6	6
	HEDP-Na-Salz	0,3	0,3	0,3
10	nichtschäumendes Tensid	2	2	2
	Enzymzubereitung Protease	2	2	2
	Enzymzubereitung Amylase	2	2	2

15 Werte:

	pH-Wert			
	Gesamtalkaligehalt			
20	Reinigungsindex R(i)			
	nach DIN 44990 gesamt:	4,25	4,30	
	Haferflocken	3,75	4,42	3,98
	Hackfleisch	4,38	4,46	4,48
25	Spinat	3,40	3,45	3,50
	Tee	4,78	4,88	4,52

Zu den Versuchen ist anzumerken, daß die Reinigungsleistung der Formulierung I mit Beutel aus Stärke ermittelt wurde, die anderen mit Beuteln aus kaltwasserlöslichem Polyvinylalkohol. Die Dosierung betrug 25 g. Bei gleicher Dosierung wurde mit dem Referenz-Reiniger nach der Vorschrift DIN 44990 ein Reinigungsindex von 3,98 erreicht.

Patentansprüche

- 35 1. Produkt zur Freisetzung von Behandlungsmitteln in die Waschflüssigkeit einer automatischen Wasch- oder Geschirrspülmaschine umfassend einen Beutel mit wenigstens einer ein Behandlungsmittel enthaltenden Kammer, wobei die Kammerwände aus wasserlöslichem Folienmaterial mit einer solchen Wasserlöslichkeit bestehen, daß das Behandlungsmittel innerhalb des Zeitraums bis zum Beginn des Klarspülens entsprechend der Art des Behandlungsmittels freigesetzt wird.
- 40 2. Produkt nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß der Beutel eine zweite, ein zweites Behandlungsmittel enthaltende Kammer umfaßt, wobei die Kammerwände aus wasserlöslichem Folienmaterial mit einer solchen Wasserlöslichkeit bestehen, daß das Behandlungsmittel innerhalb des Zeitraums bis zum Beginn des Klarspülvorgangs entsprechend der Art des Behandlungsmittels freigesetzt wird.
- 45 3. Produkt nach Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Beutelkammer sich innerhalb der ersten Beutelkammer befindet.
- 50 4. Produkt nach Anspruch 2 oder 3 dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserlöslichkeit des Folienmaterials der Kammerwände der beiden Kammern derart unterschiedlich ist, daß die Auflösung der jeweiligen Kammer und Freisetzung des darin enthaltenen Behandlungsmittels zu unterschiedlichen Zeitpunkten im Verlauf des Reinigungsprozesses erfolgt.
- 55 5. Produkt nach Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, daß die Kammerwände der beiden Kammern aus wasserlöslichem Folienmaterial mit unterschiedlichen Dicken und/oder aus unterschiedlichen Polymeren oder Mischungen davon bestehen.

6. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Folienmaterial ausgewählt wird, aus der Gruppe, die besteht aus Stärke, Polyvinylalkohol, acetyliertem Polyvinylalkohol.
- 5    7. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß als Behandlungsmittel ein granuläres phosphatfreies Behandlungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen mit einer Zusammensetzung eingesetzt wird, die besteht aus  
       10 - 70 Gew.% wasserlöslichem Alkalisilikat mit einem Verhältnis von Siliciumdioxid zu Alkalioxid von größer als 1:1,  
       10    0-50 Gew.% Alkalicarbonat,  
       15    2-20 Gew.% polymere Sequester bzw. Dispergatoren, vorzugsweise vom Typ der Polycarboxylate insbesondere Homopolymere der Acrylsäure oder Copolymeren mit anderen organischen Säuren oder Äthern, die Vinylgruppen enthalten,  
       15    0 - 40 Gew.% Alkalosalze von organischen Säuren mit sequestrierender Wirkung auf Calciumionen wie Polycarbonsäuren, insbesondere Zitronensäure oder aus Zucker fermentativ gewonnene Säuren, insbesondere Glukonsäure,  
       20    2-15 Gew.% eines borfreien Bleichmittels auf Sauerstoffbasis aus der Gruppe der Peroxoverbindungen oder Peroxhydrate oder Mischungen daraus, die in Wasser Wasserstoffperoxid freisetzen,  
       20    0-15 Gew.% eines Bleichaktivators aus der Gruppe von Verbindungen, die unter Einwirkung von Wasserstoffperoxid reaktive Persäuren, insbesondere Peressigsäure freisetzen,  
       25    0-5 Gew.% eines Alkalosalzes einer Phosphonsäure zur Stabilisierung des Bleichmittels bei der Lagerung,  
       25    0-5 Gew.% Enzyme oder Enzymgemische aus der Gruppe der Hydrolasen, insbesondere Proteasen, Amylasen und Lipasen  
       25    0,5 - 5 Gew.% eines schwachschäumenden, nicht-ionischen oder anionischen Tensides, wobei die Summe der einzelnen Komponenten 100 Gew.% beträgt.
8. Produkt nach Anspruch 7 dadurch gekennzeichnet, daß als Behandlungsmittel ein granuläres phosphatfreies Behandlungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen mit einer Zusammensetzung eingesetzt wird, die besteht aus  
       30    25-60 Gew.%, insbesondere 40-50 Gew.%, amorphes Natriumdisilikat mit  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  von 1,9:1 bis 2,1:1,  
       30    10-40 Gew.%, insbesondere 25-35 Gew.%, Natriumcarbonat  
       30    3-10 Gew.%, insbesondere 4-8 Gew.%, Polyacrylatmaleinat (7:3) als Natriumsalz  
       35    3-10 Gew.%, insbesondere 4-7 Gew.%, Natriumglukonat,  
       35    5-25 Gew.%, insbesondere 5-15 Gew.%, Natriumpercarbonat,  
       35    0-15 Gew.%, insbesondere 3-7 Gew.%, TAED (Tetraacetylethylendiamin),  
       35    0-2 Gew.%, insbesondere 0,2-0,5 Gew.%, HEDP (Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure) als Natriumsalz  
       40    0-5 Gew.% Mischung aus stabilisierten Enzymen, insbesondere Proteasen, Amylasen und Lipasen  
       40    0-5 Gew.%, schwachschäumende, ionische oder anionische Tenside,  
       40    wobei die Summe der einzelnen Komponenten 100 Gew.% beträgt.
9. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass als Behandlungsmittel pulverförmiger, saurer Entkalker eingesetzt wird, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus Zitronensäure, Sulfaminsäure, Harnstoffphosphat oder anderen festen anorganischen oder organischen Säuren oder sauren Salzen.
10. Produkt nach Anspruch 1 u.9, dadurch gekennzeichnet, dass die Kammerwände aus kaltwasserlöslichem Polyvinylalkohol bestehen.
11. Produkt nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Beutel 2 Kammern umfasst, wobei die erste Kammer als Behandlungsmittel einen pulverförmigen sauren Entkalker, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus Zitronensäure, Sulfaminsäure, Harnstoffphosphat oder anderen festen organischen oder anorganischen Säuren oder sauren Salzen, enthält und die zweite Kammer als Behandlungsmittel ein granuläres, phosphatfreies Behandlungsmittel für das Geschirrspülen mit einer Zusammensetzung enthält, die besteht aus  
       55    10 - 70 Gew.% wasserlöslichem Alkalisilikat mit einem Verhältnis von Siliciumdioxid zu Alkalioxid

- von grösser als 1:1,  
 0-50 Gew.% Alkalicarbonat,  
 2-20 Gew.% polymere Sequester bzw. Dispergatoren, vorzugsweise vom Typ der Polycarboxylate insbesondere Homopolymere der Acrylsäure oder Copolymeren mit anderen organischen Säuren oder Ätzern, die Vinylgruppen enthalten,  
 5 0 - 40 Gew.% Alkalisalze von organischen Säuren mit sequestrierender Wirkung auf Calciumionen wie Polycarbonsäuren, insbesondere Zitronensäure oder aus Zucker fermentativ gewonnene Säuren, insbesondere Glukonsäure,  
 10 2-15 Gew.% eines borfreien Bleichmittels auf Sauerstoffbasis aus der Gruppe der Peroxoverbindungen oder Peroxohydrate oder Mischungen daraus, die in Wasser Wasserstoffperoxid freisetzen,  
 15 0-15 Gew.% eines Bleichaktivators aus der Gruppe von Verbindungen, die unter Einwirkung von Wasserstoffperoxid reaktive Persäuren, insbesondere Peressigsäure freisetzen,  
 15 0-15 Gew.% eines Alkalisalzes einer Phosphonsäure zur Stabilisierung des Bleichmittels bei der Lagerung,  
 15 0-15 Gew.% Enzyme oder Enzymgemische aus der Gruppe der Hydrolasen, insbesondere Proteasen, Amylasen und Lipasen,  
 0-5 Gew.% eines schwachschäumenden, nicht-ionischen oder anionischen Tensides,  
 wobei die Summe der einzelnen Komponenten 100 Gew.% beträgt.
- 20 12. Produkt nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass als granuläres, phosphatfreies Behandlungsmittel eine Zusammensetzung eingesetzt wird, die besteht aus  
 25-60 Gew.%, insbesondere 40-50 Gew.%, amorphes Natriumdisilikat mit  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  von 1,9:1 bis 2,1:1,  
 10-40 Gew.%, insbesondere 25-35 Gew.%, Natriumcarbonat,  
 25 3-10 Gew.%, insbesondere 4-8 Gew.%, Polyacrylat-Maleinat (7:3) als Natriumsalz,  
 3-10 Gew.%, insbesondere 4-7 Gew.%, Natriumglukonat,  
 5-25 Gew.%, insbesondere 5-15 Gew.%, Natriumpercarbonat,  
 0-15 Gew.%, insbesondere 3-7 Gew.%, TAED (Tetraacetylethylendiamin),  
 30 0-2 Gew.%, insbesondere 0,2-0,5 Gew.%, HEDP (Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure) als Natriumsalz,  
 0-5 Gew.% Mischung aus stabilisierten Enzymen, insbesondere Proteasen, Amylasen und Lipasen,  
 0-5 Gew.%, schwachschäumende, ionische oder anionische Tenside,  
 wobei die Summe der einzelnen Komponenten 100 Gew.% beträgt.
- 35 13. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Kammer umfassende Beutel mit einem oder mehreren, wenigstens eine Kammer umfassenden Beuteln über Folienbereiche verbunden ist, die zwischen benachbarten Beuteln Abrissbereiche aufweisen, die gegebenenfalls perforiert sein können und die eine Trennung der einzelnen Beutel voneinander erlauben.
- 40 14. Produkt nach Anspruch 1, 2 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Kammerwände aus kaltwasserlöslichem Polyvinylalkohol mit einer Wandstärke von ca. 40  $\mu\text{m}$  bestehen und das Behandlungsmittel ein Reinigungsmittel nach Anspruch 8 ist,
- 45 15. Produkt nach einem der Ansprüche 1, 2, 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Wände der ersten Kammer aus kaltwasserlöslichem Polyvinylalkohol und die Wände der zweiten Kammer aus Polyvinylacetat mit einer Wandstärke von ca. 100  $\mu\text{m}$  bestehen.
- 50 16. Produkt nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Wände der Kammern aus Stärke bestehen.

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 93115693.9
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int Cl.)
X	<u>EP - A - 0 414 462</u> <b>(UNILEVER)</b> * Seite 11, Zeile 53 - Seite 14, Zeile 40; Anspruch 13; Fig. *	1-6, 13	<b>C 11 D 17/04</b>
Y	---	7, 8, 11, 12	
Y	<u>EP - A - 0 132 792</u> <b>(DISPO)</b> * Beispiele 1-3 *	7, 8, 11, 12	
X	<u>EP - A - 0 337 568</u> <b>(COLGATE-PALOLIVE)</b> * Ansprüche 1-3; Fig. 1 *	1-6, 13	
A	<u>EP - A - 0 236 136</u> <b>(UNILEVER)</b> * Ansprüche; Fig. *	1-6, 13	
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int Cl.)
			<b>C 11 D</b>
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	19-11-1993	SEIRAFI	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

**Product for releasing treatment agents into the washing liquid of an automatic washing or dishwashing machine.**

In order to provide a portioned cleaning agent for dishwashing machines, which is easy and safe to handle, a product is proposed for releasing treatment agents into the washing liquid of an automatic washing or dishwashing machine, which comprises a sachet with at least one chamber containing a treatment agent, wherein the chamber walls consist of a water-soluble sheet material with a water solubility such that the treatment agent is released within the period up to the beginning of the rinse cycle according to the type of treatment agent.

The present invention relates to a product for releasing treatment agents into the washing liquid of an automatic washing or dishwashing machine in the form of a sachet which comprises at least one chamber containing a treatment agent.

Many conventional cleaning agents for dishwashing machines are known in the prior art. They consist substantially of the components: alkali tripolyphosphate, alkali metasilicate and alkali carbonate. In addition organic additives such as non-foaming surfactants, polycarboxylates (homopolymers of acrylic acid or copolymers with maleic acid), chlorine splitters (eg. sodium dichloroisocyanurate) are used.

New developments are aimed at the replacement of phosphate in order to reduce the eutrophication of the surface water.

In addition to this ecological side the toxicology of the cleaning agents used is significant. Legal measures mean that since 1991 highly alkali products may only be marketed in Germany if they are in child-safe packaging. This led to the development of dishwashing detergents with reduced alkalinity in order to reduce the risk to the user, especially children, without, on the other hand, increasing the household waste problem through the more complex packaging. At the same time the new cleaning agents do not contain chlorine compounds.

Cleaning agents of this type are not only used for washing dishes but also in larger quantities for the basic cleaning of dishwashing machines themselves and to remove grease therefrom. However, on the basis of the fact that the machine cleaning agent used to clean and remove grease from the machine is added to the dishwashing machine in larger quantities, which cannot be placed in the metering chamber, the machine cleaning agent must be placed in powder form in the inner chamber of the dishwashing machine. If wrongly used, the powder being tipped into a heap on the screen located in the machine, the powder has in the past clumped together in the circulating pump and caused high repair costs. Linked to this, dust formed from the material owing to its powdered consistency has been produced and led to irritation of the airways when breathed in .

These disadvantages can be overcome if the free, loose powder is provided in the form of portioned washing or dishwashing agents. The portioned cleaning agents offer some advantages over the free, loose powder, for example, uniform metering, little or no formation of dust, little or no contact with the skin, little or no clumping together and no spillage of the powder. To achieve this two different solutions can be followed.

The powdered components are compressed into tablets (tabs) with or without special tabletting agents. Some of the pellets formed are very hard and can therefore be described as child-safe because they are less easily taken into the body than powder. However, in particular in the case of increased alkalinity the danger remains that the tongue might be burnt. Such cleaning agents in tablet form for washing or dishwashing machines are described, for example, in DE-A-2926253, DE-A-4010524 and DE-A-4010533.

A further possibility for providing portioned cleaning agents is by the use of sachets containing a single portion. Such a single-portion sachet is described, for example, in DE-A-4011508 which discloses a textile washing agent for a washing machine, wherein the sachet consists of an insoluble, water-permeable woven textile. The particle size distribution of the granule content is chosen to be such that the mesh width of the woven textile is smaller than the particle size. The product can therefore only be released when dissolved by incoming water. FR-A-2616796 describes single-portion sachets containing liquid washing agents.

While the portioned washing agent for the washing machine is usually placed directly into the drum and onto the washing and a programme without a prewash is then carried out, in the case of dishwashing machines other conditions exist. Sachets made from insoluble woven fabric as used for washing powder are not suitable for dishwashing machines since there is the risk of the sachet becoming stuck in the machine, in the screen or on the dishes and thus preventing correct progression of the process.

Even if the above-mentioned cleaning tablets for dishwashing machines have the advantages already stated of portioned cleaning agents, they have considerable disadvantages which differ

in the common formations of the tablets. In the case of cleaning agent tablets it is necessary to differentiate between the tabs of such a size that they can be placed in the metering chamber of the machine and cleaning agent tablets which, by reason of their size, are only placed in the cutlery basket or in their own container provided for the purpose.

Both embodiments of the cleaning agent tablets have the disadvantage, however, that the tablets have a delayed solubility so that they only become fully active slowly, whereas powdered cleaning agents have a high dissolution rate. In the case of tablets which, by reason of size, can be placed in the metering chamber of the machine, the tablet normally falls freely, when the metering chamber is opened, onto the inner floor of the dishwashing machine where it dissolves only slowly since the water only applies little mechanical energy at that point.

Tablets which by reason of their size cannot be placed in the metering chamber, are placed directly in the cutlery basket or a separate container. In this way, a part of the cleaning agent is dissolved in the prewash cycle. This means that the tablet must be hard enough that only a little substance is dissolved in the prewash cycle and the main quantity is available in the main washing cycle. In this way, however, the risk of a liquor carry-over into the rinse cycle is increased since it is difficult to precisely maintain the solubility rate of the tablet.

The object of the present invention was therefore to provide a portioned cleaning agent for dishwashing machines which is easy and safe to handle and which does not include the above-mentioned disadvantages.

The object of the invention is achieved by providing a product for releasing treatment agents into the washing liquid of an automatic washing or dishwashing machine, comprising a sachet with at least one chamber containing a treatment agent, wherein the chamber walls consist of a water-soluble sheet material with a water solubility such that the treatment agent is released within the period up to the beginning of the rinse cycle according to the type of treatment agent. In so doing the sachet in accordance with the invention can be placed into the metering chamber or into the dish basket, depending on the size of the sachet, which can contain from

10 to 500g of treatment agent according to the purpose of the application.

In the case of the corresponding size with a content of up to about 25g the sachet can be received - like a powder or granulated material - by the metering chamber of the dishwashing machine. Larger sachets are placed in the dish basket. By selecting the correct sachet material the water-solubility can be selected as desired so that the treatment agent is released at the beginning of the washing process in the prewash cycle or during the hot washing cycle. The sachet material can be water-soluble sheeting based on synthetic or natural polymers such as starch, polyvinyl alcohol or modified polyvinyl alcohol which can also be biodegradable. The use of polyvinyl alcohol or acetylated polyvinyl alcohol is preferred.

The use of polyvinyl alcohol unexpectedly caused no great foam formation, as usually occurs in dishwashing machines when the liquor is circulated and which greatly reduces or even prevents the continuous supply of the cleaning agent solution to the dishes, since the circulating pump takes in only air or foam.

In the case of the sachet in accordance with the invention with chamber walls made from polyvinyl alcohol and a cleaning agent as a treatment agent, no foaming problems occur during dissolution of the sachet in the dishwashing machine and the pressure of the liquor pump does not fall, so that the mechanism of the dishwashing machine is not hampered. In this way, even the capability of the cleaning agent solution to suspend soiling in the dishwashing machine is supported by the polyvinyl alcohol. This synergistic effect is especially positive in removal of dispersible soiling.

The use of polyvinyl alcohol as a sheeting material is also preferred for the reason that the polyvinyl alcohol of the sheeting is fully biodegradable in the effluent treatment plan and is totally non-toxic. In this way during simultaneous use of the above-mentioned cleaning agent composition the environmentally-protective formulation of the portioned cleaning agent is greatly enhanced ecologically. At the same time the waste is substantially reduced with respect to the individual packaging of tablets, for example, and the risks of handling the

cleaning agent in the household are also minimised.

As a preferred treatment agent for washing dishes a composition is used which consists of

I

10-70 wt.% water-soluble alkali silicate with a ratio of silicon dioxide to alkali oxide of greater than 1:1,

0-50 wt.% of alkali carbonate

2-20 wt.% of polymeric sequesters or dispersants, preferably of the polycarboxylate type, in particular homopolymers of acrylic acid or copolymers with other organic acids or ethers, which contain vinyl groups,

0-40 wt.% alkali salts of organic acids with sequestering effect on calcium ions such as polycarboxylic acids, in particular citric acid or acids obtained by fermentation from sugar, in particular gluconic acid,

2-15 wt.% of an oxygen-based boron-free bleaching agent from the group of peroxy compounds or peroxy hydrates or mixtures thereof, which release hydrogen peroxide in water,

0-15 wt.% of a bleach activator from the group of compounds which release reactive per acids, in particular peracetic acid, under the influence of hydrogen peroxide,

0-5 wt.% of an alkali salt of a phosphonic acid to stabilise the bleaching agent during storage,

0-5 wt.% of enzymes or enzyme mixtures from the group of hydrolases, in particular proteases, amylases and lipases,

0.5-5 wt.% of a low-foaming non-ionic or anionic surfactant,

wherein the sum of the individual components amounts to 100 wt.%.

Particular preference is given to the use of a composition which consists of

II

25-60 wt.%, in particular 40-50 wt.% of amorphic sodium disilicate with  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  of 1.9:1 to 2.1:1,

10-40 wt.%, in particular 25-35 wt.% of sodium carbonate,

3-10 wt.%, in particular 4-8 wt.% of polyacrylate maleinate (7:3) as a sodium salt,

3-10 wt.%, in particular 4-7 wt.% of sodium gluconate,

5-25 wt.%, in particular 5-15 wt.% of sodium percarbonate,  
0-15 wt.%, in particular 3-7 wt.% of TAED (tetraacetyl ethylenediamine),  
0-2 wt.%, in particular 0.2-0.5 wt.% of HEDP (hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid) as a sodium salt,  
0-5 wt.% of a mixture of stabilised enzymes, in particular proteases, amylases and lipases,  
0-5 wt.% of low-foaming ionic or anionic surfactants,  
wherein the sum of the individual components amounts to 100 wt.%.

The silicates and carbonates serve as mild alkalis to improve the removal of soiling by swelling and the silicates additionally serve as corrosion protection. By deliberate selection of the carbonates, for example, from the group containing sodium carbonate, sodium sesquicarbonate and sodium hydrogen carbonate or mixtures thereof, the pH value of the cleaning agent can be set and buffered between about 9.5 and 11.5.

Both the named polycarboxylates and/or other polymers as well as the organic acids or their salts principally serve to bind the water hardness which can still be present in the dishwashing machine in spite of ion exchangers. The polymeric material of the sachet itself, as well as the other polymers, also contributes to the dispersal of solids such as, for example, spinach particles.

The bleaching system consists of the active oxygen donors from the group of per compounds, the activator, such as, for example TAED, and the stabiliser, preferably from the group of phosphates. However, nitrogen bases can also be considered as complexing agents for iron and heavy metals, which as in the case of glycine derivatives are even biodegradable. These stabiliser compounds delay the decomposition, catalysed by metal ions, of the active oxygen compounds by complexing the metal ions. In the case of polyvinyl alcohol as the sheeting material, the oxygen carrier must be absolutely boron free since borates react with the polyvinyl alcohol to form complexes which are difficult to dissolve and this has a negative effect on the solubility of the sachet.

The low-foaming surfactants contribute to the cleaning effect by their defoaming effect and the solubilisation of fats. The enzymes act very specifically on food remains. In this way starch residues are specifically targeted by the amylases and protein residues by the proteases. Since they display a strong effect even in extremely small quantities and are biodegradable they contribute to the low environmental damage caused by the portioned cleaning agent. The same is true of lipases which can be used to improve the removal of grease.

In order to be able also to use boron-containing per compounds, such as perborate, the use of starch or modified starch as the sachet material would also be possible.

If the sachet in accordance with the invention has a larger holding capacity of about 250g, the product in accordance with the invention can be suitably used to clean and remove grease from the machine itself. In so doing the afore-mentioned compositions can be used as the cleaning agents.

Naturally, the sachet in accordance with the invention can also be used to clean washing machines. In this case the deliming treatment agents particularly free the heating elements of the washing machine, whereas the alkali cleaning agents remove the so-called fat bugs. The latter are deposits of components of the washing agent, fat and water hardeners, which often arise through under-metering of the washing agent.

In a further embodiment of the product in accordance with the invention the product comprises a second chamber containing a second treatment agent, which chamber adjoins the first chamber by a common seam, can be separated therefrom or can be contained therein. The inner sachet can also be completely separate from the outer sachet or can be attached thereto. An integrated construction, produced by folding is also possible. According to a further possibility the second chamber can be in a separate additional third chamber and separate from the first.

The water-solubility characteristics of the chamber walls of the two chambers can expediently

be different in such a way that the dissolution of the respective chamber wall and the release of the treatment agent contained therein takes place at different times in the course of the cleaning process before the beginning of the rinse cycle.

The water solubility of the chamber walls can be influenced, for example, by the fact that the chamber walls of the two chambers consist of water-soluble sheet material of different thicknesses and/or of different polymers or mixtures thereof. In this way, for example, it is possible to ensure that the content of the first chamber is released during the prewash cycle carried out with cold water and the content of the second chamber is released only during the actual cleaning stage carried out with hot water. The sheet material used can be of a thickness of 1 $\mu$ m to 2mm.

A deliming agent can be used, for example, as the content of the first chamber and is selected from the group consisting of citric acid, urea phosphate and sulfonamide or other solid inorganic or organic acids or acid salts.

In addition, in the formulation with the afore-mentioned composition, as a result of the alkali reduction during the following procedure any direct contact with the cleaning agent is avoided. In this way no dust is released and the airways are not irritated.

By suitable choice of different water-soluble sheets on the basis of modified polyvinyl alcohol a product in accordance with the invention can consequently be provided with two chambers, wherein the deliming agent is packed in the chamber of cold-water-soluble sheeting and the basic alkali cleaning agent is packed in the chamber consisting of hot-water-soluble sheeting. During a programme run of the dishwashing machine the deliming agent then acts during the prewash cycle, whereas the alkali cleaning agent only begins to act during the heating process in the main wash cycle. In this method of working only a single working step is needed to clean and remove grease from the dishwashing machine. A corresponding result can also be achieved when using two separate sachets which each comprise a chamber of different sheet materials with different contents.

As adhesive for the sheet material forming the chamber it is possible to use the conventional water-soluble adhesives which can be used in this area. An example of a suitable water-sensitive adhesive is sodium carboxymethyl cellulose.

As a further embodiment a product in accordance with the invention is provided which is characterised in that the sachet comprising at least one chamber is connected to one or a plurality of sachets comprising at least one chamber by areas of sheeting which comprise tearing regions between adjoining sachets, which regions may optionally be perforated and permit the individual sachets to be separated from each other. The consumer is thus easily able to portion the quantity of treatment agent.

The present invention is explained in more detail with the aid of the following examples.

### 1) Machine cleaning agent

The formulation from Example II was packaged in amounts of 250g in single-portion sachets of cold-water-soluble polyvinyl alcohol with a wall thickness of 40m $\mu$ . The alkalinity of the cleaning agent was set in such a way that the sheet material was not damaged. A machine with heavy deposits of food residues in the screen of the circulating pump was treated as follows:

At the beginning of the main washing cycle without items to be washed the machine was opened and the originally closed sachet placed in the upper dish basket. After closing, the water was immediately circulated and the contents of the sachet were released almost upon first contact with the water and were evenly dispersed. After the end of the programme the screen was once again free of food residues. A parallel trial with the same powder incorrectly tipped in a heap onto the screen led to the cleaning agent hardening in the intake hose of the circulating pump and requiring repair.

## 2) Deliming agents

The same sachet material as in Example 1) was filled with 250g citric acid. Using the same procedure as 1) the lime deposits in the machine, especially on the heating rods, were removed.

## 3) Combined packaging

With the machine connected to the cold water it is possible to use a combined packaging which is formed from different sheeting. The sachet from 2) was used as the deliming agent. The cleaning agent as in 1) was located in a sachet of a polyvinyl acetate which was only partially converted to polyvinyl alcohol. In this way the water solubility could be influenced. The degree of conversion was selected in such a way that the sheeting only fully dissolved from a temperature of 45° to 50°C. The wall thickness amounted to about 100μ so that the sachet did not burst prematurely and release the product.

A dishwashing machine with food residues in the screen and lime deposits on the heating rods was treated as follows:

The two separate sachets (a deliming agent and a cleaning agent) were placed in the upper dish basket next to each other and unopened. Then a 65°C programme with a prewash was selected. In the Siemens Lady Plus 260 dishwashing machine this is the standard programme. In the prewash cycle with cold water (inlet about 17°C) the sachet with citric acid dissolved and the lime on the heating rods was removed. The sachet with the alkali cleaning agent was only slightly dissolved. The acid solution was pumped out and fresh water run in for the main washing cycle. After the beginning of the circulation and heating the second sachet with the cleaning agent opened upon approximately 40° to 50°C being reached. The alkali cleaning agent could now attack the food residues in the screen. Result: In one working process the machine was delimed and the food residues were cleaned out. This is a saving of water and energy in contrast to when being used separately.

#### 4) Dishwashing agent

When starch is employed as the sachet material, Formulation 1) is advantageously used since the more stable perborate is contained as the oxygen bleach. Since a part of the protease, however, is consumed by the sachet material, the removal of oat flakes is rather more difficult. If in the case of Mixture 1 polyvinyl alcohol was used as the sachet material, slimy residues were found in the machine and on the dishes.

The power of the cleaning agent is shown by the following table:

Formulation examples in <u>percentage by weight</u>	I	II	III
Sodium carbonate	30	25	-
Sodium sesquicarbonate		-	25
Sodium disilicate	40.7	33.7	33.7
Copolymer acrylic acid/maleic acid hydride	5	5	5
Sodium gluconate	5	5	5
Sodium percarbonate	-	15	15
Sodium perborate monohydrate	9	-	-
TAED	4	6	6
HEDP-Na-salt	0.3	0.3	0.3
Non-foaming surfactant	2	2	2
Enzyme preparation protease	2	2	2
Enzyme preparation amylase	2	2	2

#### Values:

pH value

Total alkali content

Cleaning index R(i)

according to DIN 44990 total:

4.25

4.30

Oat flakes	3.75	4.42	3.98
Mince	4.38	4.46	4.48
Spinach	3.40	3.45	3.50
Tea	4.78	4.88	4.52

In respect of the trials it should be noted that the cleaning power was determined for Formulation 1) with a sachet of starch and for the others with a sachet of cold-water-soluble polyvinyl alcohol. The metering amounted to 25g. With the same metering a cleaning index of 3.98 was achieved with the reference cleaning agent according to the standard DIN 44990.

**Claims**

1. Product for releasing treatment agents into the washing liquid of an automatic washing or dishwashing machine, comprising a sachet with at least one chamber containing a treatment agent, wherein the chamber walls consist of a water-soluble sheet material with a water solubility such that the treatment agent is released within the period up to the beginning of the rinse cycle, according to the type of treatment agent.
2. Product according to claim 1, characterised in that the sachet comprises a second chamber containing a second treatment agent, wherein the chamber walls consist of water-soluble sheeting material with a water solubility such that the treatment agent is released within the period up to the beginning of the rinse cycle, according to the type of treatment agent.
3. Product according to claim 2, characterised in that the second sachet chamber is located inside the first sachet chamber.
4. Product according to claim 2 or 3, characterised in that the water solubility of the sheet material of the chamber walls of the two chambers is different in such a way that the dissolution of the respective chamber and the release of the treatment agent contained therein takes place at different times in the course of the cleaning process.
5. Product according to claim 4, characterised in that chamber walls of the two chambers consist of water-soluble sheet material of different thicknesses and/or of different polymers or mixtures thereof.
6. Product according to one of claims 1 to 5, characterised in that the water soluble sheet material is selected from the group which consists of starch, polyvinyl alcohol, acetylated polyvinyl alcohol.

7. Product according to one of claims 1 to 6, characterised in that as a treatment agent a granulated phosphate-free treatment agent is used for the machine washing of dishes with a composition consisting of:
  - 10-70 wt.% water-soluble alkali silicate with a ratio of silicon dioxide to alkali oxide of greater than 1:1,
  - 0-50 wt.% of alkali carbonate
  - 2-20 wt.% of polymeric sequesters and/or dispersants, preferably of the polycarboxylate type, in particular homopolymers of acrylic acid or copolymers with other organic acids or ethers, which contain vinyl groups,
  - 0-40 wt.% alkali salts of organic acids with sequestering effect on calcium ions such as polycarboxylic acids, in particular citric acid or acids obtained by fermentation from sugar, in particular gluconic acid,
  - 2-15 wt.% of an oxygen-based boron-free bleaching agent from the group of peroxy compounds or peroxy hydrates or mixtures thereof, which release hydrogen peroxide in water,
  - 0-15 wt.% of a bleach activator from the group of compounds which release reactive per acids, in particular peracetic acid, under the influence of hydrogen peroxide,
  - 0-5 wt.% of an alkali salt of a phosphonic acid to stabilise the bleaching agent during storage,
  - 0-5 wt.% of enzymes or enzyme mixtures from the group of hydrolases, in particular proteases, amylases and lipases,
  - 0.5-5 wt.% of a low-foaming non-ionic or anionic surfactant,wherein the sum of the individual components amounts to 100 wt.%.
8. Product according to claim 7, characterised in that as a treatment agent a granulated phosphate-free treatment agent is used for the machine washing of dishes with a composition consisting of:
  - 25-60 wt.%, in particular 40-50 wt.% of amorphous sodium disilicate with  $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$  of 1.9:1 to 2.1:1,
  - 10-40 wt.%, in particular 25-35 wt.% of sodium carbonate,

3-10 wt.%, in particular 4-8 wt.% of polyacrylate maleinate (7:3) as a sodium salt,  
3-10 wt.%, in particular 4-7 wt.% of sodium gluconate,  
5-25 wt.%, in particular 5-15 wt.% of sodium percarbonate,  
0-15 wt.%, in particular 3-7 wt.% of TAED (tetraacetyl ethyldiamine),  
0-2 wt.%, in particular 0.2-0.5 wt.% of HEDP (hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid)  
as a sodium salt,  
0-5 wt.% of a mixture of stabilised enzymes, in particular proteases, amylases and  
lipases,  
0-5 wt.% of low-foaming ionic or anionic surfactants,  
wherein the sum of the individual components amounts to 100 wt.%.

9. Product according to one of claims 1 to 6, characterised in that as a treatment agent, a powdered acidic deliming agent is used which is selected from the group consisting of citric acid, sulfonamide, urea phosphate or other solid inorganic or organic acids or acid salts.
10. Product according to claim 1 and 9, characterised in that the chamber walls consist of cold-water-soluble polyvinyl alcohol.
11. Product according to one of claims 2 to 5, characterised in that the sachet comprises 2 chambers, wherein the first chamber contains as a treatment agent a powdered acidic deliming agent selected from the group consisting of citric acid, sulfonamide, urea phosphate or other solid organic or inorganic acids or acid salts, and the second chamber contains as a treatment agent a granulated, phosphate-free treatment agent for the machine washing of dishes with a composition consisting of:  
10-70 wt.% water-soluble alkali silicate with a ratio of silicon dioxide to alkali oxide of greater than 1:1,  
0-50 wt.% of alkali carbonate  
2-20 wt.% of polymeric sequesters or dispersants, preferably of the polycarboxylate type, in particular homopolymers of acrylic acid or copolymers with other organic

acids or ethers, which contain vinyl groups,  
0-40 wt.% alkali salts of organic acids with sequestering effect on calcium ions such as polycarboxylic acids, in particular citric acid or acids obtained by fermentation from sugar, in particular gluconic acid,  
2-15 wt.% of an oxygen-based boron-free bleaching agent from the group of peroxy compounds or peroxy hydrates or mixtures thereof, which release hydrogen peroxide in water,  
0-15 wt.% of a bleach activator from the group of compounds which release reactive per acids, in particular peracetic acid, under the influence of hydrogen peroxide,  
0-15 wt.% of an alkali salt of a phosphonic acid to stabilise the bleaching agent during storage,  
0-15 wt.% of enzymes or enzyme mixtures from the group of hydrolases, in particular proteases, amylases and lipases,  
0-5 wt.% of a low-foaming non-ionic or anionic surfactant,  
wherein the sum of the individual components amounts to 100 wt.%.

12. Product according to claim 11, characterised in that as a granulated phosphate-free treatment agent a composition is used consisting of  
25-60 wt.%, in particular 40-50 wt.% of amorphic sodium disilicate with  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  of 1.9:1 to 2.1:1,  
10-40 wt.%, in particular 25-35 wt.% of sodium carbonate,  
3-10 wt.%, in particular 4-8 wt.% of polyacrylate maleinate (7:3) as a sodium salt,  
3-10 wt.%, in particular 4-7 wt.% of sodium gluconate,  
5-25 wt.%, in particular 5-15 wt.% of sodium percarbonate,  
0-15 wt.%, in particular 3-7 wt.% of TAED (tetraacetyl ethyldiamine),  
0-2 wt.%, in particular 0.2-0.5 wt.% of HEDP (hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid) as a sodium salt,  
0-5 wt.% of a mixture of stabilised enzymes, in particular proteases, amylases and lipases,  
0-5 wt.% of low-foaming ionic or anionic surfactants,

wherein the sum of the individual components amounts to 100 wt.%.

13. Product according to one of claims 1 to 11, characterised in that the sachet comprising at least one chamber is connected to one or a plurality of sachets comprising at least one chamber by areas of sheeting which comprise tearing regions between adjoining sachets, which regions may optionally be perforated and permit the individual sachets to be separated from each other.
14. Product according to claim 1, 2 and 8, characterised in that the chamber walls consist of cold-water-soluble polyvinyl alcohol with a wall thickness of about 40m $\mu$  and the treatment agent is a cleaning agent according to claim 8.
15. Product according to one of claims 1, 2, 11 and 12, characterised in that the walls of the first chamber consist of cold-water-soluble polyvinyl alcohol and the walls of the second chamber consists of polyvinyl acetate with a wall thickness of about 100m $\mu$ .
16. Product according to claim 7, characterised in that the walls of the chambers consist of starch.